

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2003-000329
Application Number:

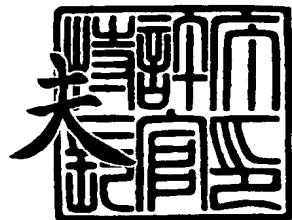
[ST. 10/C] : [JP2003-000329]

出願人 日本発条株式会社
Applicant(s):

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康





【書類名】 特許願

【整理番号】 C6051R

【提出日】 平成15年 1月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 4/04

C23C 4/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発条株式会社内

【氏名】 宮地 真也

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地 日本発条株式会社内

【氏名】 斎藤 慎二

【特許出願人】

【識別番号】 000004640

【氏名又は名称】 日本発条株式会社

【代表者】 佐々木 謙二

【代理人】

【識別番号】 100096884

【弁理士】

【氏名又は名称】 未成 幹生

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 053545

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9814959

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 溶射被膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体処理装置内部にプラズマ溶射法により形成される溶射被膜において、金属酸化物または半導体酸化物からなり、前記酸化物を構成する酸素と金属または半導体との組成比（酸素／（金属または半導体））が、化学量論組成の場合の組成比の80%以上であることを特徴とする溶射被膜。

【請求項2】 前記金属または半導体が、アルカリ土類金属、希土類金属、Al、TaおよびSiの1種類以上からなることを特徴とする請求項1に記載の溶射被膜。

【請求項3】 半導体処理装置内部にプラズマ溶射法により形成される溶射被覆の製造方法であって、プラズマ作動ガスが、酸素ガスまたは酸素を含むガスであることを特徴とする溶射被膜の製造方法。

【請求項4】 溶射雰囲気が大気であることを特徴とする請求項3に記載の溶射被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体処理装置の内部に形成される溶射被膜およびその製造方法に係り、特に、半導体処理装置の稼働時に優れた電気絶縁性と耐食性とを同時に実現し得る溶射被膜の製造技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属材料へのセラミック溶射等による被膜形成は、材料表面に耐熱性、電気絶縁性および耐食性等の種々の特性を付与させ、またはこれらの特性を向上させることが可能である。このため、セラミック溶射等の被膜形成技術は、航空、原子力および半導体等の広範囲にわたる技術分野において適用されている。このような被膜形成技術の中でも、高融点の材料を金属材料の表面に溶射する場合には、熱エネルギーの高いプラズマアークやプラズマジェット等を熱源としたプラズマ

溶射法が採用される。このプラズマ溶射法は、陰極と陽極との間にアークを発生させ、作動ガスと共にノズルにより溶融材料を外部へ噴出する方法であり、作動ガスとしては、一般にアルゴンやヘリウム等の不活性ガスの他に、アルゴンに水素や窒素を混合したガスが使用されている。

【0003】

このように、プラズマ溶射法により形成された種々の溶射被膜の電気絶縁性および耐食性は、同じ材料を焼結した焼結体と比較して不良である。その原因としては、溶射被膜内に空孔が多数存在することおよび溶射被膜が酸素欠損状態となっていることが挙げられる。

【0004】

そこで、従来から空孔の大きさおよび数を低減して溶射被膜の緻密化を図る技術が種々提案されている。このような技術には、例えば減圧下で微粒子粉をプラズマ溶射して溶射被膜の緻密化を図る方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0005】

【特許文献1】

特開平10-226869号公報（第4，5頁、図1）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に記載された方法では、溶射被膜の緻密化は実現されるものの、プラズマ溶射が減圧下でなされるため、溶射被膜が酸素欠損状態となることを抑制することはできない。このような酸素欠損状態の溶射被膜を半導体処理装置の内部に形成される溶射被覆部に用いた場合には、半導体処理装置の稼働時に、溶射被膜は半導体化され、その体積抵抗率が低下するので、優れた電気絶縁性を実現することができない。また、酸素欠損の状態は、化学量論組成の状態と比較して熱力学的に不安定な状態であるため、半導体処理装置稼働時に溶射被膜が反応性に富み、結果として耐食性に劣ることとなる。そこで、近年においては、上記した酸素欠損の問題を解決することで、優れた電気絶縁性と耐食性とを共に実現し得る溶射被膜の製造技術の開発が要請されていた。

【0007】

本発明は、上記要請に鑑みてなされたものであり、上記したような酸素欠損の問題を解決することで、優れた電気絶縁性と耐食性と共に実現し得る溶射被膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記酸素欠損の問題を解決すべく溶射被膜について鋭意研究を重ねた結果、溶射被膜の組成を化学量論組成またはそれに近い組成とすることで、上記問題が解決され、ひいては溶射被膜の優れた電気絶縁性と耐食性とを同時に実現し得るとの知見を得た。さらに、本発明らは、溶射被膜の組成を化学量論組成に近づけるには、プラズマ作動ガスに従来から使用されている還元ガス等を使用せずに、酸素ガス等を使用することが効果的であるとの知見を得た。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

【0009】

すなわち、本発明の溶射被膜は、半導体処理装置内部にプラズマ溶射法により形成されるものであって、金属酸化物または半導体酸化物からなり、上記酸化物を構成する酸素と金属または半導体との組成比（酸素／（金属または半導体））が、化学量論組成の場合の組成比の80%以上であることを特徴としている。

【0010】

本発明の溶射被膜は、上記したように、その組成を化学量論組成またはそれに近い組成とすべく、酸化物を構成する酸素と金属または半導体との組成比（酸素／（金属または半導体））を化学量論組成の場合の組成比の80%以上としている。このため、本発明の溶射被膜を半導体処理装置の内部に形成される溶射被覆部に用いた場合には、半導体処理装置の稼働時に、溶射被膜の半導体化が抑制されて、体積抵抗率の低下を防止することができることから、優れた電気絶縁性を実現することができる。また、溶射被膜の酸素欠損状態が回避されるため、溶射被膜が熱力学的に安定な状態となり、溶射被膜の半導体処理装置稼働時の反応性が低減され、結果として優れた耐食性を実現することができる。

【0011】

このような溶射被膜の構成要素となる金属や酸化物には、従来から金属酸化物や半導体酸化物の構成要素とされている金属や半導体を用いることが可能であり、例えば、アルカリ土類金属、希土類金属、Al、TaおよびSiの1種類以上をその用途によって適宜選択することができる。

【0012】

また本発明の溶射被膜の製造方法は、半導体処理装置内部にプラズマ溶射法により形成される溶射被膜を好適に製造する方法であって、プラズマ作動ガスが、酸素ガスまたは酸素を含むガスであることを特徴としている。

【0013】

半導体製造プロセスにおいて、半導体処理装置内部にプラズマ溶射法により形成された溶射被膜の耐食性は、プラズマまたはプラズマガスとの反応性（一般的にはフッ素プラズマによるフッ化反応）、および溶射被膜の表面に形成される反応層（一般にはフッ化物層）の安定性によって判断することができる。溶射被膜が化学量論組成である場合には、例えばフッ素プラズマとのフッ化反応は溶射被膜のほぼ全面にわたって進行する。これに対し、溶射被膜が非化学量論組成である酸素欠損状態である場合には、上記フッ化反応は均一に進行しない。一般に、プラズマ溶射により得られた溶射被膜は酸素欠損状態である非化学量論組成を示す。これは、溶射時のプラズマ作動ガスに還元ガスや不活性ガスを用いると、特に顕著である。耐食性および電気絶縁性を向上させるには、より化学量論組成に近い組成を有することが望ましく、本発明における金属または半導体の酸化物の場合、酸化物を構成する酸素と金属または半導体との組成比（酸素／（金属または半導体））が化学量論組成の場合の組成比の80%以上であること望ましいことは上記したとおりである。本発明の溶射被膜の製造方法では、プラズマ作動ガスを酸素ガスまたは酸素を含むガスとしていることから、溶射膜の組成を従来の溶射膜の組成に比してより化学量論組成に近づけることができ、これにより、溶射被膜の優れた電気絶縁性と耐食性とを同時に実現することができる。

【0014】

このような溶射被膜の製造方法においては、溶射雰囲気が大気であることが望ましい。上記特許文献1に記載したプラズマ溶射法では、減圧条件下でプラズマ

溶射を行っている。このため、プラズマ溶射装置に別途真空ポンプ等を設置する必要があるだけでなく、溶射被膜を製造する際にプラズマ溶射装置とは別に真空ポンプ等を稼働させる必要があり、溶射被膜の製造コストが割高となる。これに対し、本発明の溶射被膜の製造方法では、上記のように溶射雰囲気を大気としていることから、別途真空ポンプ等の機材の設置やその稼働の必要がない。したがって、本発明の溶射被膜の製造方法では、溶射被膜の製造に際してコストの削減を図ることができる。

【0015】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明する。

酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化イットリウムからなる溶射被膜をそれぞれ作製し、溶射被膜の組成および密度を測定するとともに、電気絶縁性と耐食性についての調査を行った。

【0016】

・各溶射被膜の組成および密度の測定

チャンバ中で、30 mm×30 mm×5 mmのアルミニウムからなるステージの上面に表1～3に示す各プラズマ作動ガスを用いて溶射機から酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化イットリウムをそれぞれ溶射し、30 mm×30 mm×350 μ mの溶射被膜（実施例1～5および比較例1～3）を作製した。なお、溶射雰囲気は大気とした。次いで、各溶射被膜について、酸素とアルミニウム等との組成比（酸素／アルミニウム等）をESCA（Electron Spectroscopy for Chemical analysis）により測定するとともに、化学量論組成の場合の組成比（化学量論組成値）に対する実際の組成比（実験値）の割合を算出した。また、各溶射被膜の密度については、アルキメデス法（水中重量測定）により測定した。以上の結果を表1～3に併記する。

【0017】

【表 1】

酸化アルミニウムの場合

	プラズマ作動ガス	酸素とアルミニウムとの組成比(実験値)	酸素とアルミニウムとの組成比(化学量論組成値)	化学量論組成値に対する実験値の割合(%)	密度(g/cm ³)
実施例1	O ₂	1.44	1.5	96	3.47
実施例2	O ₂ +N ₂	1.27	1.5	85	3.56
比較例1	Ar+H ₂	1.19	1.5	79	3.30

【0018】

【表 2】

酸化マグネシウムの場合

	プラズマ作動ガス	酸素とマグネシウムとの組成比(実験値)	酸素とマグネシウムとの組成比(化学量論組成値)	化学量論組成値に対する実験値の割合(%)	密度(g/cm ³)
実施例3	O ₂	0.92	1.0	92	3.09
実施例4	O ₂ +N ₂	0.81	1.0	81	3.06
比較例2	Ar+H ₂	0.71	1.0	71	2.96

【0019】

【表 3】

酸化イットリウムの場合

	プラズマ作動ガス	酸素とイットリウムとの組成比(実験値)	酸素とイットリウムとの組成比(化学量論組成値)	化学量論組成値に対する実験値の割合(%)	密度(g/cm ³)
実施例5	O ₂	1.27	1.5	85	4.82
比較例3	Ar+H ₂	1.13	1.5	75	4.71

【0020】

表1～3に示すように、化学量論組成値に対する実験値の割合については、同じ種類の溶射膜で比較した場合、プラズマ作動ガスをO₂とした実施例1, 3, 5の溶射被膜がそれぞれ最も高く、続いてプラズマ作動ガスをO₂+N₂とした実施例2, 4の溶射被膜が高く、プラズマ作動ガスをAr+H₂とした比較例1～3の溶射被膜が最も低かった。これにより、化学量論組成値に対する実験値の割合は、本発明の製造方法にしたがいプラズマ作動ガスを酸素ガスまたは酸素を含むガスとした場合に高い値を示すことが実証された。また、これらの表に示すように、密度については、同じ種類の溶射膜で比較した場合、プラズマ作動ガスをO₂またはO₂+N₂とした各実施例の溶射被膜が、プラズマ作動ガスをAr+H₂とした各比較例の溶射被膜よりもいずれも高かった。したがって、密度についても本発明の製造方法にしたがいプラズマ作動ガスを酸素ガスまたは酸素を含むガスとした場合に高い値を示すことが確認された。

【0021】

・電気絶縁性に関する試験

以上のような化学量論組成値に対する実験値の割合、および密度が確認された各実施例および各比較例の溶射被膜の上面に $\phi 20\text{ mm}$ のカーボン電極を形成し、この電極とステージ間に DC 5 kV の電圧を印加した。このような条件の下で、溶射被膜のスパークによる絶縁破壊の有無を調査した。その結果を表 4 に示す。

【0022】

【表 4】

	溶射膜の材料	プラズマ作動ガス	$\phi 20\text{ mm}$ 電極とステージとの間へDC5kVを印加した場合の絶縁破壊の有無
実施例1		O ₂	なし
実施例2	酸化アルミニウム	O ₂ +N ₂	なし
比較例1		Ar+H ₂	あり
実施例3		O ₂	なし
実施例4	酸化マグネシウム	O ₂ +N ₂	なし
比較例2		Ar+H ₂	あり
実施例5	酸化	O ₂	なし
比較例3	イットリウム	Ar+H ₂	あり

【0023】

表 4 に示すように、各実施例の溶射被膜については絶縁破壊が生じないことが確認された。これは、化学量論組成値に対する実験値の割合が高く、また密度も比較的高いため、カーボン電極とステージ間に DC 5 kV の電圧を印加しても、その体積抵抗率が低下しないためである。これに対し、各比較例の溶射被膜については、絶縁破壊が生じることが確認された。これは、化学量論組成値に対する実験値の割合および密度が低いため、上記電圧印加時に体積抵抗率が低下するためである。

【0024】

・反応性イオンエッティング (Reactive Ion Etching: RIE) による耐食試験
 上記各実施例および各比較例の各溶射被膜 (30 mm × 30 mm × 350 μm) に対し、CHF₃ガスを用いた反応性イオンエッティングを 2 時間実施した。具体的には、溶射膜表面の一部にマスキング処理を行い、エッティングが行われる場所と行われない場所とを設定した。そして、RIE 耐食試験後、溶射膜の表面の形状を測定し、マスキング部分に対して、マスキングしなかったすなわちエッティングされた部分の単位時間当たりの腐食の程度をエッティングレードとして算出し

た。その結果を表5に示す。なお、全腐食量は各溶射膜の「エッティングレート×2時間」として算出される。

【0025】

【表5】

	溶射膜の材料	プラズマ作動ガス	耐食試験によるエッティングレード(μm/hr.)
実施例1		O ₂	0.80
実施例2	酸化アルミニウム	O ₂ +N ₂	0.88
比較例1		Ar+H ₂	1.71
実施例3		O ₂	0.42
実施例4	酸化マグネシウム	O ₂ +N ₂	0.50
比較例2		Ar+H ₂	1.25
実施例5	酸化	O ₂	0.75
比較例3	イットリウム	Ar+H ₂	1.44

【0026】

表5によれば、同じ種類の溶射膜を比較した場合、O₂またはO₂+N₂をプラズマ作動ガスとして作製した各実施例が、Ar+H₂をプラズマ作動ガスとして作製した各比較例よりもエッティングレードが低く、耐食性は良好であった。

【0027】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、従来から行われている溶射被膜の緻密化では克服できない酸素欠損の問題を解決することで、優れた電気絶縁性と耐食性とを共に実現し得る溶射被膜およびその製造方法を提供することができる。したがって、本発明の溶射被膜は、半導体処理装置の内部に形成するのに好適であるため有望である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来から行われている溶射被膜の緻密化では克服できない酸素欠損の問題を解決することで、優れた電気絶縁性と耐食性とを同時に実現し得る溶射被膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 半導体処理装置内部にプラズマ溶射法により形成される溶射被膜を金属酸化物または半導体酸化物から構成し、上記酸化物を構成する酸素と金属または半導体との組成比（酸素／（金属または半導体））を、化学量論組成の場合の組成比の80%以上とする。

特願2003-000329

出願人履歴情報

識別番号 [000004640]

1. 変更年月日 2002年 3月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地
氏 名 日本発条株式会社